

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

520068

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年1月15日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/005194 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01G 55/00, 51/00 川島 厚木市 戸田 2 1 6 5 番地 北興化学工業株式会社 化成品研究所内 Kanagawa (JP):
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008438 (74) 代理人: 岡本 寛之 (OKAMOTO, Hiroyuki); 〒541-0048 大阪府 大阪市 中央区 瓦町 4 丁目 8 番 5 号 瓦町NKビル Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2003年7月3日 (03.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) 優先権データ:  
特願2002-200593 2002年7月9日 (09.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイハツ工業株式会社 (DAIHATSU MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒563-8651 大阪府 池田市 ダイハツ町 1 番 1 号 Osaka (JP). 北興化学工業株式会社 (HOKKO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒103-8341 東京都 中央区 日本橋本石町 四丁目 4 番 2 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 田中 裕久 (TANAKA, Hirohisa) [JP/JP]; 〒520-2593 滋賀県 蒲生郡 竜王町 大字山之上 3 0 0 0 番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 金子 公良 (KANEKO, Kimiyoshi) [JP/JP]; 〒243-0023 神奈
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PEROVSKITE-TYPE COMPOSITE OXIDE

(54) 発明の名称: ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法

(57) Abstract: A process by which a perovskite-type composite oxide which is highly safe and hygienic can be industrially efficiently produced at a low heat treatment temperature. The perovskite-type composite oxide obtained can retain the catalytic activity of a noble metal on a high level over long. In the process, which is for producing a perovskite-type composite oxide, organic metal salts of all the elements to be the components of the perovskite-type composite oxide are mixed together to prepare a precursor for the perovskite-type composite oxide. Alternatively, organic metal salts of part of the elements to be the components of the perovskite-type composite oxide are mixed with the remaining element(s) each prepared in the form of, e.g., an alkoxide, coprecipitation salt, or citric acid complex to prepare a precursor for the perovskite-type composite oxide. Thereafter, the precursor is heated to produce the perovskite-type composite oxide.

(57) 要約: 安全性および衛生性に優れ、低い熱処理温度で工業的に効率よく製造することができ、しかも、得られるペロブスカイト型複合酸化物において、貴金属の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができる、ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法を提供するために、ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法において、ペロブスカイト型複合酸化物を構成するすべての元素成分の有機金属塩を混合して、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を調製するか、あるいは、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分のうち、一部の元素成分の有機金属塩と、例えば、各元素のアルコキシド、各元素の塩の共沈物または各元素のクエン酸錯体として調製される残りの元素成分とを混合して、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を調製した後、その前駆体を熱処理して、ペロブスカイト型複合酸化物を製造する。

WO 2004/005194 A1

## 明 細 書

## ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法

## 5 技術分野

本発明は、ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法、詳しくは、一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）および酸化窒素（NO<sub>x</sub>）を効率よく浄化する排ガス浄化用触媒として、好適に用いられるペロブスカイト型複合酸化物に関する。

10

## 背景技術

現在まで、排ガス中に含まれる一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）および窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）を同時に浄化できる三元触媒として、一般式A B O<sub>3</sub>で表されるペロブスカイト型複合酸化物に、Pt（白金）、Rh（ロジウム）、Pd（パラジウム）などの貴金属を担持させるものが広く知られている。

15

しかし、ペロブスカイト型複合酸化物に貴金属を担持させるのみでは、高温耐久時に、ペロブスカイト型複合酸化物の表面において、貴金属がシンタリング（粒成長）するため、貴金属をペロブスカイト型複合酸化物の構成元素として含ませることが提案されている。

20

例えば、特開平6-100319号公報では、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する貴金属を含む元素の塩と、クエン酸とを含む水溶液を調製し、その水溶液を乾燥させることにより、各元素とクエン酸との錯体を形成した後、その錯体を真空中または不活性ガス中で、350℃以上に加熱分解にして前駆体を形成し、それを酸化雰囲気中で熱処理することにより、ペロブスカイト型複合酸化物を得る方法が提案されている。

25

また、特開平8-217461号公報では、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する貴金属以外の元素のアルコキシドの溶液を調製し、このアルコキ

シドの溶液に、貴金属の塩の水溶液を添加して加水分解した後、溶媒および水分を除去して前駆体を形成し、その後、酸化雰囲気中500～800℃で熱処理することにより、ペロプスカイト型複合酸化物を得る方法が提案されている。

- 5 さらに、特開2000-15097号公報では、ペロプスカイト型複合酸化物を構成する貴金属の塩と有機ポリマーとを混合して貴金属のコロイド溶液を調製し、そのコロイド溶液に、ペロプスカイト型複合酸化物を構成する元素のアルコキシドを混合した後、加水分解して前駆体を形成し、その後、前駆体を乾燥および熱処理することによって、ペロプスカイト型複合酸化物  
10 を得る方法が提案されている。

しかるに、このようなペロプスカイト型複合酸化物では、貴金属が、酸化雰囲気下での固溶および還元雰囲気下での析出を繰り返す自己再生機能によって、長期使用においても、ペロプスカイト型複合酸化物中において微細かつ高分散に保持され、高い触媒活性を維持できることが、近年、明らかになりつつある。  
15

しかし、上記したいずれの方法によっても、貴金属をペロプスカイト型複合酸化物中に効率よく分散させて固溶率を高めるには限界があり、触媒活性の向上を図るには限界がある。

- また、上記の方法では、貴金属は、例えば、硝酸塩、塩化物あるいはジニトロ  
20 ロジアンミン塩などの塩の水溶液として用いられるため、熱処理においては、急激な発熱反応によって、生成する粉末が吹きこぼれる場合があり、一方、これを防止するためには、ゆっくりと昇温させなければならず、工業的に処理するには大きな制約となる。また、熱処理においては、硝酸、塩酸あるいはアミン類などの有害な副生物を生じるため、安全性あるいは衛生性の配  
25 慮も必要となる。

さらに、上記の方法において、ペロプスカイト型複合酸化物の単一相を形成するには、かなりの高温が要求されるが、そのような高温で熱処理すると

、その分、比表面積の低下が不可避となる。

## 発明の開示

本発明の目的は、安全性および衛生性に優れ、低い熱処理温度で工業的に  
5 効率よく製造することができ、しかも、得られるペロブスカイト型複合酸化物において、貴金属の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができる、ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法を提供することにある。

本発明は、ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法であって、少なくとも  
10 ペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分の有機金属塩を混合して、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を調製する調製工程、および、前記ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を熱処理する熱処理工程を備えていることを特徴としている。

また、本発明においては、前記調製工程において、ペロブスカイト型複合  
15 酸化物を構成する元素成分のうち、一部の元素成分の有機金属塩と、残りの元素成分とを混合して、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を調製することができる。

また、本発明においては、前記残りの元素成分を、各元素のアルコキシドとして調製することができる。

20 また、本発明においては、前記残りの元素成分を、各元素の塩の共沈物または各元素のクエン酸錯体として調製することもできる。

また、本発明においては、前記一部の元素成分が、貴金属であることが好ましい。

また、本発明においては、前記元素成分の有機金属塩が、前記元素成分の  
25 有機カルボン酸塩、および／または、 $\beta$ -ジケトン化合物、 $\beta$ -ケトエステル化合物、 $\beta$ -ジカルボン酸エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種から形成される元素成分の金属錯体であることが好ましい。

また、本発明においては、前記ペロブスカイト型複合酸化物が、下記一般式（１）



（式中、Aは、希土類元素、アルカリ土類金属およびA<sub>g</sub>から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、白金族元素および希土類元素を除く遷移金属およびA<sub>1</sub>から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Mは、白金族元素を示す。）

で表されるペロブスカイト型複合酸化物であることが好ましい。

本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法によれば、熱処理において、急激な発熱反応が生じないため、生成する粉末が吹きこぼれるおそれが少なく、そのため、工業的に効率よく熱処理することができる。また、熱処理において、分解される有機金属塩からは有機物が副生するが、有害な副生物を生じることがなく、安全性および衛生性の向上を図ることができる。

さらに、本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法によれば、比較的低温でも、単一相のペロブスカイト型複合酸化物を形成させることができる。そのため、得られるペロブスカイト型複合酸化物の比表面積の低下を防止することができる。

そして、本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法によって得られたペロブスカイト型複合酸化物は、貴金属をペロブスカイト型複合酸化物中に効率よく分散させて固溶率を高めることができる。このペロブスカイト型複合酸化物では、貴金属が酸化雰囲気下での固溶および還元雰囲気下での析出を繰り返す自己再生機能によって、長期使用においても、ペロブスカイト型複合酸化物中において微細かつ高分散に保持され、高い触媒活性を維持できる。

発明を実施するための最良の形態

本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法は、特に制限されないが

、例えば、下記一般式（１）



（式中、Aは、希土類元素、アルカリ土類金属およびA gから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、白金族元素および希土類元素を除く遷移金属およびA 1から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Mは、白金族元素を示す。）

で表されるペロブスカイト型複合酸化物を製造するために好適に用いられる。

すなわち、この複合酸化物は、ペロブスカイト型構造を有し、Aサイトに  
10 は、希土類元素、アルカリ土類金属およびA gから選ばれる少なくとも1種の元素が配置され、Bサイトには、白金族元素および希土類元素を除く遷移金属およびA 1から選ばれる少なくとも1種の元素、および、白金族元素が配置されている。

Aで示される希土類元素としては、例えば、S c（スカンジウム）、Y（イ  
15 ットリウム）、L a（ランタン）、N d（ネオジム）、P m（プロメチウム）、G d（ガドリニウム）、D y（ジスプロシウム）、H o（ホルミウム）、E r（エルビウム）、L u（ルテチウム）などの3価以外に価数変動しない希土類元素、例えば、C e（セリウム）、T b（テルビウム）、P r（プラセオジム）などの3価または4価に価数変動する希土類元素、例えば、E u（ユーロピ  
20 ウム）、T m（ツリウム）、Y b（イッテルビウム）、S m（サマリウム）などの2価または3価に価数変動する希土類元素などが挙げられる。

これら希土類元素は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。好ましくは、3価以外に価数変動しない希土類元素、および、任意的に  
25 3価または4価に価数変動する希土類元素が用いられ、さらに好ましくは、L a、N d、Y、および、任意的にC e、P rが用いられる。

Aで示されるアルカリ土類金属としては、例えば、B e（ベリリウム）、M g（マグネシウム）、C a（カルシウム）、S r（ストロンチウム）、B a（バ

リウム)、R a (ラジウム)などが挙げられる。これらのアルカリ土類金属は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。好ましくは、M g、C a、S r、B aが挙げられる。

Aサイトには、特に制限されず、希土類元素、アルカリ土類金属、A gから選ばれる少なくとも1種の元素が配置されるが、好ましくは、L a、N d、Yから選ばれる少なくとも1種の元素が必ず配置され、C e、P r、M g、C a、S r、B a、A gから選ばれる少なくとも1種の元素が任意的に配置される。また、その場合には、C e、P r、M g、C a、S r、B a、A gから選ばれる少なくとも1種の元素の原子割合  $x$  が、 $0 \leq x \leq 0.5$  の範囲 (すなわち、L a、N d、Yから選ばれる少なくとも1種の元素の原子割合  $1-x$  が、 $0.5 \leq 1-x \leq 1.0$ ) であることが好ましい。

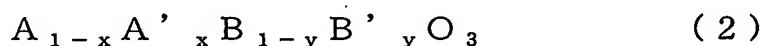
Bで示される白金族元素および希土類元素を除く遷移金属としては、周期律表 (IUPAC、1990年)において、原子番号22 (T i) ~ 原子番号30 (Z n)、原子番号40 (Z r) ~ 原子番号48 (C d)、および、原子番号72 (H f) ~ 原子番号80 (H g) の各元素 (P dおよびC oを除く) が挙げられ、特に制限されないが、具体的には、C r (クロム)、M n (マンガン)、F e (鉄)、C o (コバルト)、N i (ニッケル)、C u (銅) が挙げられる。これらの遷移元素は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

Mで示される白金族元素としては、例えば、R u (ルテニウム)、R h (ロジウム)、P d (パラジウム)、O s (オスミウム)、I r (イリジウム)、P t (白金) が挙げられる。これらの白金族元素は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。好ましくは、R u、R h、P d、I r、P t が挙げられる。

Bサイトには、白金族元素および希土類元素を除く遷移金属およびA lから選ばれる少なくとも1種の元素と、白金族元素から選ばれる少なくとも1種の元素とが必ず配置される。また、Bサイトにおいては、白金族元素の原

子割合  $y$  が、 $0 < y \leq 0.5$  の範囲（すなわち、白金族元素および希土類元素を除く遷移金属および Al の原子割合  $1 - y$  が、 $0.5 \leq 1 - y < 1.0$ ）であることが好ましい。

そして、以上のことから、本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法  
5 法は、より好ましくは、下記一般式（2）



（式中、A は、Y、La、Nd から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、  
A' は、Ce、Pr、Mg、Ca、Sr、Ba、Ag から選ばれる少なくとも  
1 種の元素を示し、B は、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Al か  
10 ら選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、B' は、Ru、Rh、Pd、Ir、  
Pt から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、x は、 $0 \leq x \leq 0.5$  の  
範囲の原子割合を示し、y は、 $0 < y \leq 0.5$  の数値範囲の原子割合を示す。）

で表されるペロブスカイト型複合酸化物を製造するために用いられる。

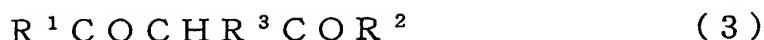
15 そして、本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法は、まず、調製  
工程において、少なくともペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分  
の有機金属塩を混合して、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を調製する  
。

20 この調製工程においては、ペロブスカイト型複合酸化物を構成するすべて  
の元素成分の有機金属塩を混合して、前駆体を調製してもよく、また、ペロ  
ブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分のうち、一部の元素成分の有機  
金属塩と、残りの元素成分とを混合して、前駆体を調製してもよい。

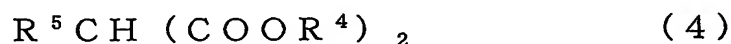
ペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分の有機金属塩としては、  
例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩などから形成される元素成分のカルボン酸  
25 塩、例えば、下記一般式（3）で示される  $\beta$ -ジケトン化合物または  $\beta$ -ケ  
トエステル化合物、および／または、下記一般式（4）で示される  $\beta$ -ジカル  
ボン酸エステル化合物から形成される元素成分の金属キレート錯体が挙げ



られる。



(式中、 $R^1$ は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフルオロアルキル基またはアリール基、 $R^2$ は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリール基または炭素数1～4のアルキルオキシ基、 $R^3$ は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。)



(式中、 $R^4$ は、炭素数1～6のアルキル基、 $R^5$ は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。)

- 10 上記一般式(3)および上記一般式(4)中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^4$ の炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*t*-アミル、*t*-ヘキシルなどが挙げられる。また、 $R^3$ および $R^5$ の炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチルなどが挙げられる。また、 $R^1$ および $R^2$ の炭素数1～6のフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチルなどが挙げられる。また、 $R^1$ および $R^2$ のアリール基としては、例えば、フェニルが挙げられる。また、 $R^2$ の炭素数1～4のアルキルオキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシなどが挙げられる。
- 15  
20

- $\beta$ -ジケトン化合物は、より具体的には、例えば、2,4-ペンタンジオン、2,4-ヘキサンジオン、2,2-ジメチル-3,5-ヘキサンジオン、1-フェニル-1,3-ブタンジオン、1-トリフルオロメチル-1,3-ブタンジオン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン、ジピバロイルメタンなどが挙げられる。また、 $\beta$ -ケトエステル化合物は、例えば、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、*t*-ブチルアセトアセテートなどが挙げられる。また、 $\beta$ -ジ
- 25

カルボン酸エステル化合物は、例えば、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルなどが挙げられる。

そして、元素成分の有機金属塩は、元素成分の各元素の有機金属塩を混合して、有機金属塩溶液として調製することができる。元素成分の各元素の有機金属塩を含む有機金属塩溶液は、例えば、元素成分の各元素の有機金属塩を、ペロブスカイト型複合酸化物における所定の化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。有機溶媒としては、元素成分の各元素の有機金属塩を溶解できれば、特に制限されないが、例えば、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類などが用いられる。好ましくは、アセトンなどのケトン類、および／または、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が用いられる。

そして、ペロブスカイト型複合酸化物を構成するすべての元素成分を、このように有機金属塩溶液として調製する場合には、例えば、溶媒を留去した後、得られた混合物を、徐々に400℃程度まで加熱して、元素成分の各元素の有機金属塩を熱分解させることによって、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体として調製することができる。

また、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分のうち、一部の元素成分の有機金属塩と、残りの元素成分とを混合して、前駆体を調製する場合には、一部の元素成分の有機金属塩を、上記したように有機金属塩溶液として調製し、また、残りの元素成分を、例えば、各元素のアルコキシド、各元素の塩の共沈物、あるいは、各元素のクエン酸錯体として調製して、混合することができる。

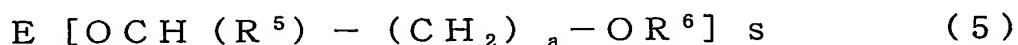
有機金属塩として用いる一部の元素成分としては、例えば、上記したペロブスカイト型複合酸化物を構成する各元素であって、特に制限されないが、好ましくは、例えば、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Ptなどの白金族元素やAgなどの貴金属が挙げられる。これら有機金属塩として用いる一部の

元素成分は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

そして、一部の元素成分の有機金属塩溶液は、上記と同様に、例えば、一部の元素成分の有機金属塩を、ペロブスカイト型複合酸化物における所定の化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。有機溶媒としては、上記した有機溶媒が用いられる。

また、残りの元素成分としては、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する各元素のうち、上記した有機金属塩として用いられる一部の元素成分の残りの元素であって、特に制限されないが、上記したように、例えば、各元素のアルコキシド、各元素の塩の共沈物、あるいは、各元素のクエン酸錯体として調製することができる。

残りの元素成分のアルコキシドとしては、例えば、残りの元素成分の各元素と、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシなどのアルコキシとから形成されるアルコラートや、下記一般式(5)で示される各元素のアルコキシアルコラートなどが挙げられる。



(式中、Eは、各元素を示し、 $R^5$ は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、 $R^6$ は、炭素数1～4のアルキル基を示し、aは、1～3の整数、sは、2～3の整数を示す。)

アルコキシアルコラートは、より具体的には、例えば、メトキシエチレート、メトキシプロピレート、メトキシブチレート、エトキシエチレート、エトキシプロピレート、プロポキシエチレート、ブトキシエチレートなどが挙げられる。

そして、残りの元素成分のアルコキシドは、例えば、残りの元素成分の各元素のアルコキシドを、ペロブスカイト型複合酸化物における所定の化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することにより、混合アルコキシド溶液として調製することができる。有機溶媒としては、上記した有機溶媒が用いられる。

そして、残りの元素成分を、このように混合アルコキシド溶液として調製  
する場合には、一部の元素成分の有機金属塩溶液を、混合アルコキシド溶液  
に混合して、均一混合溶液を調製した後、この均一混合溶液に水を加えて加  
水分解により沈殿させ、その後、得られた沈殿物を、例えば、真空乾燥や通  
5 風乾燥などにより乾燥させることにより、ペロプスカイト型複合酸化物の前  
駆体として調製することができる。

また、残りの元素成分の共沈物は、例えば、残りの元素成分の各元素の塩  
を、ペロプスカイト型複合酸化物における所定の化学量論比で含む混合含塩  
水溶液を調製し、この混合含塩水溶液に中和剤を加えて共沈させることによ  
10 り、調製することができる。

各元素の塩としては、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、りん酸塩などの  
無機塩、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩などの有機酸塩などが挙げられる。好  
ましくは、硝酸塩や酢酸塩が用いられる。また、混合含塩水溶液は、例えば  
、残りの元素成分の各元素の塩を、ペロプスカイト型複合酸化物における所  
15 定の化学量論比となるような割合で水に加えて、攪拌混合することにより調  
製することができる。

その後、この混合含塩水溶液に、中和剤を加えて共沈させる。中和剤とし  
ては、特に制限されないが、例えば、アンモニア、例えば、トリエチルアミ  
ン、ピリジンなどの有機塩基、例えば、カセイソーダ、カセイカリ、炭酸カ  
20 リ、炭酸アンモンなどの無機塩基が用いられる。また、中和剤は、その中和  
剤を加えた後の混合含塩水溶液のpHが6～10程度となるように滴下する  
。このように滴下すれば、各元素の塩を効率よく共沈させることができる。

そして、残りの元素成分を、このように共沈物として調製する場合には、  
生成した共沈物を、ろ過または遠心分離などによって分離した後、副生した塩  
25 を除くために十分に水洗する。その後、塩が除かれた共沈物を乾燥させ、必  
要により、水を加えてペースト状のスラリーとした後、これに、一部の元素  
成分の有機金属塩溶液を加えて、攪拌混合し、均一なスラリーとした後、再

度、ろ過またはそのまま蒸発乾燥させることにより、ペロプスカイト型複合酸化物の前駆体として調製することができる。

また、残りの元素成分のクエン酸錯体は、例えば、クエン酸と残りの元素成分の各元素の塩とを、各元素の塩がペロプスカイト型複合酸化物における  
5 所定の化学量論比となるように含まれるクエン酸混合含塩水溶液として調製することができる。

残りの元素成分の各元素の塩としては、上記と同様の塩が挙げられ、好ましくは、酢酸塩、硝酸塩が用いられる。また、クエン酸混合含塩水溶液は、例えば、上記と同様に混合含塩水溶液を調製して、その混合含塩水溶液に、  
10 クエン酸の水溶液を配合することにより、調製することができる。なお、クエン酸の配合量は、得られるペロプスカイト型複合酸化物 1 モルに対して、例えば、2～3 モル程度であることが好ましい。

そして、残りの元素成分を、このようにクエン酸混合含塩水溶液として調製する場合には、このクエン酸混合含塩水溶液に、一部の元素成分の有機金属塩溶液を加えて、攪拌混合し、均一なスラリーとした後、減圧下、加熱して水分を蒸発乾固し、一部の元素成分の有機金属塩と残りの元素成分のクエン酸錯体との混合物を調製する。そして、この混合物を、徐々に 400℃程度まで加熱して、一部の元素成分の有機金属塩と残りの元素成分のクエン酸錯体とを熱分解させることによって、ペロプスカイト型複合酸化物の前駆体  
20 として調製することができる。

また、残りの元素成分を、クエン酸混合含塩水溶液として調製する場合には、このクエン酸混合含塩水溶液を、減圧下、加熱して水分を蒸発乾固し、残りの元素成分のクエン酸錯体を調製した後、このクエン酸錯体を熱分解して分解物を調製する。そして、この分解物に、一部の元素成分の有機金属塩  
25 溶液を加えて、攪拌混合し、均一なスラリーとした後、この均一なスラリー中の溶媒を蒸発乾固することによって、ペロプスカイト型複合酸化物の前駆体を調製することもできる。

そして、本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法では、次いで、熱処理工程において、上記のようにして得られたペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を熱処理して、ペロブスカイト型複合酸化物を得る。

熱処理は、特に限定されないが、例えば、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を、酸化雰囲気中、500～1000℃、好ましくは、500～850℃で焼成すればよい。

そして、このようにしてペロブスカイト型複合酸化物を製造すれば、熱処理においては、急激な発熱反応が生じないため、生成する粉末が吹きこぼれるおそれが少なく、そのため、工業的に効率よく熱処理することができる。

また、熱処理において、分解される有機金属塩からは有機物が副生するが、有害な副生物を生じることがなく、安全性および衛生性の向上を図ることができる。

さらに、このようにしてペロブスカイト型複合酸化物を製造すれば、比較的低温でも、単一相のペロブスカイト型複合酸化物を形成させることができる。そのため、得られるペロブスカイト型複合酸化物の比表面積の低下を防止することができる。

そして、このような方法によって得られたペロブスカイト型複合酸化物は、貴金属をペロブスカイト型複合酸化物中に効率よく分散させて固溶率を高めることができる。そのため、この方法によって得られたペロブスカイト型複合酸化物では、貴金属が酸化雰囲気下での固溶および還元雰囲気下での析出を繰り返す自己再生機能によって、長期使用においても、ペロブスカイト型複合酸化物中において微細かつ高分散に保持され、高い触媒活性を維持することができる。

そのため、この方法によって得られたペロブスカイト型複合酸化物は、貴金属の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができるので、排ガス浄化用触媒として、とりわけ、自動車用排ガス浄化用触媒として、好適に用いることができる。

なお、この方法によって得られたペロブスカイト型複合酸化物を、排ガス浄化用触媒として用いる場合には、得られたペロブスカイト型複合酸化物を、そのまま、排ガス浄化用触媒として用いることもできるが、触媒担体上に担持させるなど、公知の方法により、排ガス浄化用触媒として調製することができる。

触媒担体としては、特に制限されず、例えば、コージェライトなどからなるハニカム状のモノリス担体など、公知の触媒担体が用いられる。

触媒担体上に担持させるには、例えば、まず、得られたペロブスカイト型複合酸化物に、水を加えてスラリーとした後、触媒担体上にコーティングし、乾燥させ、その後、約300～800℃、好ましくは、約300～600℃で熱処理すればよい。

#### 実施例

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例および比較例に何ら制限されるものではない。

#### 15 実施例 1

ランタンメトキシプロピレート  $[La(OCHMeCH_2OMe)_3]$  36.6 g (0.090 モル)、セリウムメトキシプロピレート  $[Ce(OCHMeCH_2OMe)_3]$  4.1 g (0.010 モル)、鉄メトキシプロピレート  $[Fe(OCHMeCH_2OMe)_3]$  18.4 g (0.057 モル)、コバルトメトキシプロピレート  $[Co(OCHMeCH_2OMe)_2]$  9.0 g (0.038 モル) を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、パラジウムアセチルアセトナート  $[Pd(CH_3COCHCOCH_3)_2]$  1.52 g (0.005 モル) をトルエン 200 mL に溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaCeFeCoPd を含む均一混合溶液を調製した。

次いで、この丸底フラスコ中に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 $\text{LaCeFeCoPd}$  複合酸化物の前駆体を得た。次いで、この前駆体  
5 体を、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 600℃で 2 時間熱処理することによって、黒褐色の粉体を得た。

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、 $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{Fe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$  のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は  $36 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、複合酸化  
10 物中における Pd 含有量は、2.16 質量%であった。

#### 実施例 2

ランタンメトキシプロピレート [ $\text{La}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3$ ] 40.6 g (0.100 モル)、鉄メトキシプロピレート [ $\text{Fe}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3$ ] 18.4 g (0.057 モル)、マンガンメトキシプロピレート  
15 [ $\text{Mn}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_2$ ] 8.9 g (0.038 モル) を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、パラジウムアセチルアセトナート [ $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ ] 1.52 g (0.005 モル) をトルエン 100 mL に溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合  
20 アルコキシド溶液に加えて、 $\text{LaFeMnPd}$  を含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$  のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると  
25 同定された。また、その比表面積は  $36 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、複合酸化物中における Pd 含有量は、2.17 質量%であった。



## 実施例 3

ランタンエトキシエチレート  $[\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3]$  32.5 g (0.080 モル)、ネオジウムエトキシエチレート  $[\text{Nd}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3]$  8.2 g (0.020 モル)、鉄エトキシエチレート  $[\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3]$  29.1 g (0.090 モル) を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、キシレン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、パラジウムアセチルアセトナート  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$  3.05 g (0.010 モル) をキシレン 200 mL に溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 $\text{LaNdFePd}$  を含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、 $\text{La}_{0.80}\text{Nd}_{0.20}\text{Fe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$  のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると特定された。また、その比表面積は  $28 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、複合酸化物中における Pd 含有量は、4.28 質量% であった。

## 実施例 4

ランタンメトキシエチレート  $[\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3]$  25.5 g (0.070 モル)、プラセオジウムメトキシエチレート  $[\text{Pr}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3]$  7.3 g (0.020 モル)、カルシウムメトキシエチレート  $[\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$  1.9 g (0.010 モル)、鉄メトキシエチレート  $[\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3]$  19.7 g (0.070 モル)、マンガンメトキシエチレート  $[\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$  5.1 g (0.025 モル) を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、ベンゼン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、パラジウムアセチルアセトナート  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$

$\text{H}_3)_2]$  1.52 g (0.005 モル) をベンゼン 200 mL に溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 $\text{LaPrCaFeMnPd}$  を含む均一混合溶液を調製した。

5 以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、 $\text{La}_{0.70}\text{Pr}_{0.20}\text{Ca}_{0.10}\text{Fe}_{0.70}\text{Mn}_{0.25}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$  のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、複合酸化物中における Pd 含有量は、2.26 質量%であった。

#### 10 実施例 5

ランタンメトキシプロピレート  $[\text{La}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$  43.6 g (0.100 モル)、鉄メトキシプロピレート  $[\text{Fe}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$  33.5 g (0.095 モル) を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、パラジウムアセチルアセトナート  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$  1.52 g (0.005 モル) をトルエン 200 mL に溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 $\text{LaFePd}$  を含む均一混合溶液を調製した。

20 以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$  のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は  $28 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、複合酸化物中における Pd 含有量は、2.17 質量%であった。

#### 25 実施例 6

ランタンメトキシプロピレート  $[\text{La}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$  32.5 g (0.080 モル)、ネオジウムメトキシプロピレート  $[\text{Nd}(\text{OCHMe}$

CH<sub>2</sub>OMe)<sub>3</sub>] 6.2 g (0.015 モル)、セリウムメトキシプロピレート [Ce (OCHMeCH<sub>2</sub>OMe)<sub>3</sub>] 2.0 g (0.005 モル)、鉄メトキシプロピレート [Fe (OCHMeCH<sub>2</sub>OMe)<sub>3</sub>] 24.2 g (0.075 モル)、ニッケルメトキシプロピレート [Ni (OCHMeCH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>]  
 5 ] 4.7 g (0.020 モル) を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、ロジウムアセチルアセトナート [Rh (CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 2.00 g (0.005 モル) をトルエン 200 mL に溶解して有機  
 10 金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaNdCeFeNiRh を含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、La<sub>0.80</sub>Nd<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.20</sub>Rh<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> のペロプスカイト型構造の複合酸化物からなる単  
 15 一結晶相であると同定された。また、その比表面積は 32 m<sup>2</sup>/g であり、複合酸化物中における Rh 含有量は、2.09 質量%であった。

#### 実施例 7

ランタン i-プロポキシド [La (O<sup>i</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>] 31.6 g (0.10  
 20 0 モル)、アルミニウム i-プロポキシド [Al (O<sup>i</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>] 19.4 g (0.095 モル) を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、ベンゼン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、ロジウムアセチルアセトナート [Rh (CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]  
 25 ] 2.00 g (0.005 モル) をベンゼン 200 mL に溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaAlRh を含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、800℃で2時間とした。

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{1.00}\text{Al}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$  のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は  $24\text{ m}^2/\text{g}$  であり、複合酸化物中における Rh 含有量は、2.34質量%であった。

さらに、この粉体に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液（Pt分8.50質量%）25.9g（Pt換算で0.22g）を全量含浸した後、60℃で24時間通風乾燥後、大気中、電気炉で500℃1時間熱処理してPt担持 /  $\text{La}_{1.00}\text{Al}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$  の粉体を得た。Pt担持量は、1.00質量%であった。

#### 実施例 8

ランタンn-ブトキシド  $[\text{La}(\text{O}^n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]$  32.2g（0.090モル）、イットリウムn-ブトキシド  $[\text{Y}(\text{O}^n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]$  3.1g（0.010モル）、鉄n-ブトキシド  $[\text{Fe}(\text{O}^n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]$  19.3g（0.070モル）、アルミニウムn-ブトキシド  $[\text{Al}(\text{O}^n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]$  4.9g（0.020モル）を、1000mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、ロジウムアセチルアセトナート  $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$  4.00g（0.01モル）をトルエン200mLに溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 $\text{LaYFeAlRh}$ を含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、800℃で2時間とした。

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Fe}_{0.70}\text{Al}_{0.20}\text{Rh}_{0.10}\text{O}_3$  のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相

であると同定された。また、その比表面積は  $21 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、複合酸化物中における R h 含有量は、4.35 質量%であった。

#### 実施例 9

ネオジムエトキシエチレート  $[\text{Nd}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3]$  37.0 g (0.090 モル)、バリウムエトキシエチレート  $[\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_2]$  3.2 g (0.010 モル)、鉄エトキシエチレート  $[\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3]$  25.8 g (0.080 モル)、銅エトキシエチレート  $[\text{Cu}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_2]$  2.4 g (0.010 モル) を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、キシレン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、イリジウムアセチルアセトナート  $[\text{Ir}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$  4.90 g (0.010 モル) をキシレン 200 mL に溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、NdBaFeCuIr を含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、800℃で2時間とした。

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、 $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Cu}_{0.10}\text{Ir}_{0.10}\text{O}_3$  のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は  $18 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、複合酸化物中における I r 含有量は、7.34 質量%であった。

#### 実施例 10

ランタンエトキシエチレート  $[\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3]$  36.6 g (0.090 モル)、ストロンチウムエトキシエチレート  $[\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_2]$  2.7 g (0.010 モル)、鉄エトキシエチレート  $[\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3]$  17.4 g (0.054 モル)、コバルトエトキシエチレート  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_2]$  8.5 g (0.036 モル) を、1000 mL 容

量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、白金アセチルアセトナート  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$  3.93 g (0.010 モル) をトルエン200 mLに溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 $\text{LaSrFeCoPt}$ を含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $28\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPt含有量は、7.72質量%であった。

#### 実施例 11

ランタンメトキシエチレート  $[\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3]$  34.6 g (0.095 モル)、アルミニウムメトキシエチレート  $[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3]$  20.2 g (0.080 モル)、マンガンメトキシエチレート  $[\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$  2.0 g (0.010 モル) を、1000 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、銀アセチルアセトナート  $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)]$  1.04 g (0.005 モル)、白金アセチルアセトナート  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$  3.14 g (0.008 モル)、ルテニウムアセチルアセトナート  $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$  0.80 g (0.002 モル) をトルエン200 mLに溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 $\text{LaAgAlMnPtRu}$ を含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、 $800^\circ\text{C}$ で2時間とした。

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Al}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Pt}_{0.08}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $19\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるAg含有量は、2.42質量%、Pt含有量は、6.

5 78質量%、Ru含有量は、0.88質量%であった。

### 実施例 1 2

ネオジウムメトキシプロピレート  $[\text{Nd}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$  32.9 g (0.080 モル)、バリウムメトキシプロピレート  $[\text{Ba}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_2]$  3.2 g (0.010 モル)、マグネシウムメトキシプロピレート  $[\text{Mg}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_2]$  2.0 g (0.010 モル)、アルミニウムメトキシプロピレート  $[\text{Al}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$  25.0 g (0.085 モル)を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、キシレン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

15 そして、白金アセチルアセトナート  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$  3.93 g (0.010 モル)、ロジウムアセチルアセトナート  $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$  2.00 g (0.005 モル)をキシレン200 mLに溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、NdBaMgAlPtRhを含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{Nd}_{0.80}\text{Ba}_{0.10}\text{Mg}_{0.10}\text{Al}_{0.85}\text{Pt}_{0.10}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $29\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPt含有量は、8.59質量%、Rh含有量は、2.27質量%であった。

### 実施例 1 3

ランタンアセチルアセトナート  $[\text{La}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$  43.6 g (0.100 モル)、鉄アセチルアセトナート  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$  21.2 g (0.060 モル)、パラジウムアセチルアセトナート  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$  12.2 g (0.040 モル) を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 300 mL を加えて攪拌溶解させることにより、有機金属塩溶液を調製した。

その後、減圧下でトルエンを留去して、混合物を得て、次いで、この混合物を、大気中、電気炉を用いて 400℃ まで加熱して熱分解することにより、 $\text{LaFePd}$  複合酸化物の前駆体を得た。次いで、この前駆体を、大気中、電気炉を用いて 700℃ で 2 時間熱処理することによって、黒褐色の粉体を得た。

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.60}\text{Pd}_{0.40}\text{O}_3$  のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は  $24 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、複合酸化物中における  $\text{Pd}$  含有量は、16.2 質量% であった。

#### 実施例 14

硝酸ランタン 6 水和物  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  43.3 g (0.100 モル)、硝酸鉄 9 水和物  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  36.4 g (0.090 モル) を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、脱イオン水 100 mL を加えて溶解して、均一に混合することにより、混合含塩水溶液を調製した。次いで、クエン酸 47.9 g (0.23 モル) を 100 mL の脱イオン水に溶解して、この溶液を、上記の混合含塩水溶液に加えて、 $\text{LaFe}$  を含むクエン酸混合含塩水溶液を調製した。

次いで、このクエン酸混合含塩水溶液を、ロータリーエバポレータで真空引きしながら、60～80℃ の湯浴中にて蒸発乾固させ、3 時間程度で溶液が飴状になった時点で湯浴の温度をゆっくりと昇温させ、最終的に 300℃ で 1 時間真空乾燥することにより、クエン酸錯体を得た。



その後、このクエン酸錯体を、乳鉢で解砕した後、大気中で350℃で3時間焼成し、再び、1000 mL容量のフラスコに加えた。

そして、パラジウムアセチルアセトナート  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$  3.05 g (0.010 モル) をアセトン200 mLに溶解して、  
5 さらに丸底フラスコに加えて攪拌し、LaFePdを含む均一なスラリーを調製した。

次いで、この均一なスラリー中のアセトンを蒸発、乾固させた後、得られた粉末を、大気中、電気炉を用いて700℃で3時間熱処理することによって、黒褐色の粉末を得た。

10 この粉末は、粉末X線解析の結果から、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$  のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は  $28 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、複合酸化物中におけるPd含有量は、4.31質量%であった。

#### 実施例 15

15 塩化ランタン7水和物  $[\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$  37.1 g (0.100 モル)、塩化酸鉄6水和物  $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  21.6 g (0.080 モル) を、1000 mL容量の丸底フラスコに加え、脱イオン水200 mLを加えて溶解して、均一に混合することにより、混合含塩水溶液を調製した。  
次いで、炭酸アンモニウム ( $\text{NH}_3$  含量30重量%) 208 gを200 mL  
20 の脱イオン水に溶解して調製したアルカリ性水溶液に、上記の混合含塩水溶液を徐々に滴下して共沈物を得た。そして、室温下で2時間攪拌した後、得られた共沈物を十分に水洗して濾過した。

次いで、この共沈物をシャーレに移し、80℃で12時間通風乾燥して十分に乾燥させ、乳鉢で解砕した後、再び、1000 mL容量のフラスコに加  
25 えた。

そして、パラジウムアセチルアセトナート  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$  6.09 g (0.020 モル) をアセトン400 mLに溶解して、

さらに丸底フラスコに加えて攪拌し、 $\text{LaFePd}$ を含む均一なスラリーを調製した。

次いで、この均一なスラリー中のアセトンを蒸発、乾固させた後、得られた粉末を、大気中、電気炉を用いて  $700^\circ\text{C}$  で3時間熱処理することによって、黒褐色の粉末を得た。

この粉末は、粉末X線解析の結果から、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.80}\text{Pd}_{0.20}\text{O}_3$  のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は  $32\text{ m}^2/\text{g}$  であり、複合酸化物中における  $\text{Pd}$  含有量は、 $8.31\%$  であった。

#### 10 比較例 1

ランタンメトキシプロピレート [ $\text{La}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3$ ]  $36.6\text{ g}$  ( $0.090$  モル)、セリウムメトキシプロピレート [ $\text{Ce}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3$ ]  $4.1\text{ g}$  ( $0.010$  モル)、鉄メトキシプロピレート [ $\text{Fe}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3$ ]  $18.4\text{ g}$  ( $0.057$  モル)、コバルトメトキシプロピレート [ $\text{Co}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_2$ ]  $9.0\text{ g}$  ( $0.038$  モル) を、 $1000\text{ mL}$  容量の丸底フラスコに加え、トルエン  $200\text{ mL}$  を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

次いで、硝酸パラジウム水溶液 ( $\text{Pd}$  分  $4.4\%$ )  $12.0\text{ g}$  ( $\text{Pd}$  換算で  $0.53\text{ g}$ 、 $0.005$  モル相当) を、脱イオン水  $100\text{ mL}$  にて希釈した後、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に約  $15$  分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、 $850^\circ\text{C}$  で2時間とした。

25 この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{Fe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$  のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は  $30\text{ m}^2/\text{g}$  であり、複合酸化

物中におけるPd含有量は、2.16質量%であった。

#### 比較例 2

市販の $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ （比表面積 $180\text{ m}^2/\text{g}$ ） $100\text{ g}$ に、硝酸パラジウム水溶液（Pd分4.4質量%） $50.2\text{ g}$ （Pd換算で $2.21\text{ g}$ ）を用いて、Pdを含浸した後、 $60^\circ\text{C}$ にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて $500^\circ\text{C}$ で1時間熱処理した。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ のPd担持量は、2.16質量%であった。

#### 比較例 3

市販の $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ （比表面積 $180\text{ m}^2/\text{g}$ ） $20\text{ g}$ に、硝酸ロジウム水溶液（Rh分4.48質量%） $9.6\text{ g}$ （Rh換算で $0.43\text{ g}$ ）を用いて、Rhを含浸した後、 $60^\circ\text{C}$ にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて $500^\circ\text{C}$ で1時間熱処理した。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ のRh担持量は、2.10質量%であった。

#### 比較例 4

市販の $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ （比表面積 $180\text{ m}^2/\text{g}$ ） $20\text{ g}$ に、硝酸パラジウム水溶液（Pd分9.83質量%） $10.5\text{ g}$ （Pd換算で $1.03\text{ g}$ ）を用いて、Pdを含浸した後、 $60^\circ\text{C}$ にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて $500^\circ\text{C}$ で1時間熱処理した。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ のPd担持量は、4.90質量%であった。

#### 比較例 5

市販の $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ （比表面積 $180\text{ m}^2/\text{g}$ ） $20\text{ g}$ に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液（Pt分8.50質量%） $27.1\text{ g}$ （Pt換算で $2.3\text{ g}$ ）を用いて、Ptを含浸した後、 $60^\circ\text{C}$ にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて $500^\circ\text{C}$ で1時間熱処理した。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ のPt担持量は、10.3質量%であった。

#### 試験例 1

##### 1) 触媒担体に対するコーティング

実施例 1 および比較例 1、2 で得られた各粉体 100 g を、脱イオン水 100 mL と混合し、さらに、ジルコニアゾル（日産化学社製 NZS-30B : 固形分 30 質量%）17.5 g を加えてスラリーを調製した。このスラリーを、コージェライト質ハニカム（直径 80 mm、長さ 95 mm、格子密度 400 セル / (0.025 m)<sup>2</sup>）からなる触媒担体にコーティングした。

コーティング後、余剰のスラリーをエアブローにて吹き払い、粉体のコーティング量が 157.5 g / 触媒担体 1 L (75.1 g / 個) となるように調整した。その後、120℃にて12時間通風乾燥後、大気中、600℃で3時間焼成することによって、実施例 1 および比較例 1、2 の粉体を含有するモノリス状触媒をそれぞれ得た。

## 2) 耐久試験

V 型 8 気筒排気量 4 L のエンジンの両バンク各々に、上記で得られた各モノリス状触媒を、それぞれ装着し、触媒床内の最高温度が 1050℃となる30秒で1サイクルの耐久パターンを、40時間繰り返した。

耐久パターンは、0～5秒（5秒間）は、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）で運転し、5～28秒（23秒間）は、過剰の燃料を噴射（ $\lambda = 0.89$ ）し、2秒遅れて、7～30秒（23秒間）は、触媒の上流側に高圧の2次空気を噴射し、7～28秒（21秒間）は、やや空気過剰（ $\lambda = 1.02$ ）として、触媒内部において過剰の燃料を燃焼させて、触媒床内の温度を 1050℃まで上昇させ、28～30秒（2秒間）は、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）に戻し、かつ、2次空気を導入し続けて、空気が大過剰となる高温酸化雰囲気（ $\lambda = 1.25$ ）とした。

## 3) 活性評価

直列 4 気筒排気量 1.5 L のエンジンを用い、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）を中心として、 $\Delta\lambda = \pm 3.4\%$  ( $\Delta A/F = \pm 0.5 A/F$ ) の振幅を、周波数 1 Hz で与え、耐久前後の各モノリス状触媒の CO、HC、NO<sub>x</sub> の浄化率を測定した。その結果を表 1 に示す。なお、測定は、モノリス状触媒の上

流側（入口ガス）の温度を460℃に保ち、流速は、空間速度（SV）50000／毎時とした。なお、表1には、各モノリス状触媒1L当たりのPd含有量（g）を併せて示す。

5 表1

触媒	組成	Pd含有量 (g/L触媒)	耐久前浄化率 (%)			耐久後浄化率 (%)		
			CO	HC	NOx	CO	HC	NOx
実施例1	$\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{Fe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	3.24	98.1	97.8	99.7	90.6	89.0	91.5
比較例1	$\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{Fe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	3.24	98.5	97.6	99.8	84.9	82.1	84.1
比較例2	Pd担持／ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.24	97.5	99.3	99.3	48.3	75.1	78.2

表1から、比較例2の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久により浄化率が大きく低下したのに対し、実施例1の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久後も高い活性を維持していることがわかる。

10 また、実施例1と比較例1とは同じ組成であるが、比較例1の粉体を含有するモノリス状触媒よりも、本発明の製造方法によって製造された実施例1の粉体を含有するモノリス状触媒の耐久劣化が、より小さいことがわかる。

#### 試験例2

##### 1) 触媒担体に対するコーティング

15 実施例2、4、6、7および比較例2、3で得られた各粉体20gと、 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{0.95}$ の組成からなる複合酸化物の粉体100gとを、脱イオン水120mLと混合し、さらに、ジルコニアゾル（日産化学社製NZS-30B：固形分30質量％）21.1gを加えてスラリーを調製した。このスラリーを、コージェライト質ハニカム（直径80mm、長さ95  
20 mm、格子密度400セル／（0.025m）<sup>2</sup>）からなる触媒担体にコーティングした。

コーティング後、余剰のスラリーをエアブローにて吹き払い、粉体のコー

ティング量が 126 g / 触媒担体 1 L (60 g / 個) となるように調整した。その後、120℃にて12時間通風乾燥後、大気中、600℃で3時間焼成することによって、実施例2、4、6、7および比較例2、3の粉体を含むモノリス状触媒をそれぞれ得た。

## 5 2) 耐久試験

V型8気筒排気量4Lのエンジンの両バンク各々に、上記で得られた各モノリス状触媒を、それぞれ装着し、触媒床内温度が900℃となる900秒で1サイクルの耐久パターンを、100時間繰り返した。

耐久パターンは、0～870秒(870秒間)は、理論空燃比( $\lambda = 1$ )である $A/F = 14.6$  ( $A/F = \text{air to fuel ratio} = \text{空燃比}$ )を中心として、 $\Delta\lambda = \pm 4\%$  ( $\Delta A/F = \pm 0.6 A/F$ )の振幅を、周波数0.6 Hzで与え、870～900秒(30秒間)は、各触媒の上流側から2次元空気を導入して、 $\lambda = 1.25$ となる条件にて強制酸化した。

## 3) 活性評価

15 試験例1の3)活性評価と同様の条件によって、耐久前後の各モノリス状触媒のCO、HC、NO<sub>x</sub>の浄化率を測定した。その結果を表2に示す。ただし、空間速度(SV)は、70000/毎時とした。なお、表2には、各モノリス状触媒1L当たりの貴金属含有量(g)を併せて示す。

表 2

触媒	組成	貴金属 含有量 (g/L触媒)	耐久前浄化率 (%)			耐久後浄化率 (%)		
			CO	HC	NOx	CO	HC	NOx
実施例 2	$\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	Pd:0.43	96.7	98.4	96.1	87.1	89.6	87.4
実施例 4	$\text{La}_{0.70}\text{Pr}_{0.20}\text{Ca}_{0.10}\text{Fe}_{0.70}\text{Mn}_{0.25}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	Pd:0.45	95.4	95.6	94.3	86.7	87.5	86.3
実施例 6	$\text{La}_{0.80}\text{Nd}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.20}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$	Rh:0.42	94.4	94.9	98.5	85.0	86.2	88.4
実施例 7	Pd担持 / $\text{La}_{1.00}\text{Al}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$	Rh:0.47 Pt:0.20	97.3	98.0	99.0	88.2	89.3	90.8
比較例 2	Pd担持 / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pd:0.43	97.7	100	98.8	52.3	73.8	67.5
比較例 3	Rh担持 / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Rh:0.42	98.0	98.7	99.8	79.2	72.1	83.1

表 2 から、比較例 2、3 の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久により浄化率が大きく低下したのに対し、実施例 2、4、6、7 の粉体を含有する

5 モノリス状触媒は、耐久後も高い活性を維持していることがわかる。

### 試験例 3

#### 1) 触媒担体に対するコーティング

実施例 3、5、8～15 および比較例 4、5 において得られた粉体を用いて、試験例 2 の 1) 触媒担体に対するコーティングと同様の操作によって、

10 実施例 3、5、8～15 および比較例 4、5 の粉体を含有するモノリス状触媒をそれぞれ得た。

#### 2) 耐久試験

試験例 1 の 2) 耐久試験と同様の条件によって、V 型 8 気筒排気量 4 L のエンジンの両バンク各々に、上記で得られた各モノリス状触媒を、それぞれ  
15 装着し、触媒床内の最高温度が 1050℃となる 30 秒で 1 サイクルの耐久パターンを、60 時間繰り返した。

#### 3) 活性評価

試験例 1 の 3) 活性評価と同様の条件によって、耐久前後の各モノリス状

触媒のCO、HC、NO<sub>x</sub>の浄化率を測定した。その結果を表3に示す。なお、表3には、各モノリス状触媒1L当たりの貴金属含有量(g)を併せて示す。

5 表 3

触 媒	組 成	貴 金 属 含 有 量 (g/L触 媒)	耐 久 前 浄 化 率 (%)			耐 久 後 浄 化 率 (%)		
			CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO	HC	NO <sub>x</sub>
実施例3	La <sub>0.80</sub> Nd <sub>0.20</sub> Fe <sub>0.90</sub> Pd <sub>0.10</sub> O <sub>3</sub>	Pd:0.86	98.2	99.8	97.8	87.4	89.1	88.5
実施例5	La <sub>1.00</sub> Fe <sub>0.85</sub> Pd <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	Pd:0.43	98.1	99.7	97.0	85.3	88.9	87.2
実施例8	La <sub>0.90</sub> Y <sub>0.10</sub> Fe <sub>0.70</sub> Al <sub>0.20</sub> Rh <sub>0.10</sub> O <sub>3</sub>	Rh:0.87	95.5	97.6	99.0	86.8	86.1	92.5
実施例9	Nd <sub>0.90</sub> Ba <sub>0.10</sub> Fe <sub>0.80</sub> Cu <sub>0.10</sub> Ir <sub>0.10</sub> O <sub>3</sub>	Ir:1.47	92.1	93.5	98.5	77.0	86.0	86.0
実施例10	La <sub>0.90</sub> Sr <sub>0.10</sub> Fe <sub>0.54</sub> Co <sub>0.36</sub> Pt <sub>0.10</sub> O <sub>3</sub>	Pt:1.54	94.3	96.8	93.8	85.7	88.5	85.1
実施例11	La <sub>0.95</sub> Ag <sub>0.05</sub> Al <sub>0.80</sub> Mn <sub>0.10</sub> Pt <sub>0.08</sub> Ru <sub>0.02</sub> O <sub>3</sub>	Ag:0.48 Pt:1.36 Ru:0.18	96.6	93.4	97.2	87.6	82.0	81.7
実施例12	Nd <sub>0.80</sub> Ba <sub>0.10</sub> Mg <sub>0.10</sub> Al <sub>0.85</sub> Pt <sub>0.10</sub> Rh <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	Pt:1.72 Rh:0.45	99.3	100	100	92.0	89.7	92.5
実施例13	La <sub>1.00</sub> Fe <sub>0.60</sub> Pd <sub>0.40</sub> O <sub>3</sub>	Pd:3.24	99.8	100	99.8	90.5	91.6	91.4
実施例14	La <sub>1.00</sub> Fe <sub>0.90</sub> Pd <sub>0.10</sub> O <sub>3</sub>	Pd:0.86	99.5	99.8	99.0	86.7	90.2	88.9
実施例15	La <sub>1.00</sub> Fe <sub>0.80</sub> Pd <sub>0.20</sub> O <sub>3</sub>	Pd:1.72	99.6	100	99.5	88.8	90.8	91.1
比較例4	Pd担持／γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd:0.98	98.2	100	100	26.1	57.1	50.7
比較例5	Pt担持／γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt:2.06	98.8	92.1	87.0	66.7	60.8	27.1

表3から、比較例4、5の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久により浄化率が大きく低下したのに対し、実施例3、5、8～15の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久後も高い活性を維持していることがわかる。

10      なお、上記の説明は、本発明の例示の実施形態および実施例として提供し



たが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記の特許請求の範囲に含まれるものである。

## 5 産業上の利用可能性

本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法では、貴金属の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができるペロブスカイト型複合酸化物を製造することができる。このようなペロブスカイト型複合酸化物は、排ガス浄化用触媒として、とりわけ、自動車用排ガス浄化用触媒として

10 、好適に用いることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. ペロプスカイト型複合酸化物の製造方法であって、

5 少なくともペロプスカイト型複合酸化物を構成する元素成分の有機金属塩を混合して、ペロプスカイト型複合酸化物の前駆体を調製する調製工程、および、

前記ペロプスカイト型複合酸化物の前駆体を熱処理する熱処理工程を備えていることを特徴とする、ペロプスカイト型複合酸化物の製造方法。

10 2. 前記調製工程において、ペロプスカイト型複合酸化物を構成する元素成分のうち、一部の元素成分の有機金属塩と、残りの元素成分とを混合して、ペロプスカイト型複合酸化物の前駆体を調製することを特徴とする、請求の範囲第1項記載のペロプスカイト型複合酸化物の製造方法。

15 3. 前記残りの元素成分を、各元素のアルコキシドとして調製することを特徴とする、請求の範囲第2項記載のペロプスカイト型複合酸化物の製造方法。

4. 前記残りの元素成分を、各元素の塩の共沈物または各元素のクエン酸錯体として調製することを特徴とする、請求の範囲第2項記載のペロプスカイト型複合酸化物の製造方法。

20 5. 前記一部の元素成分が、貴金属であることを特徴とする、請求の範囲第2項記載のペロプスカイト型複合酸化物の製造方法。

6. 前記元素成分の有機金属塩が、前記元素成分の有機カルボン酸塩、および/または、 $\beta$ -ジケトン化合物、 $\beta$ -ケトエステル化合物、 $\beta$ -ジカルボン酸エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種から形成される元素成分の金属錯体であることを特徴とする、請求の範囲第1項記載のペロ

25 プスカイト型複合酸化物の製造方法。

7. 前記ペロプスカイト型複合酸化物が、下記一般式(1)



(式中、Aは、希土類元素、アルカリ土類金属およびA gから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、白金族元素および希土類元素を除く遷移金属およびA lから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Mは、白金族元素を示す。)

- 5 で表されるペロブスカイト型複合酸化物であることを特徴とする、請求の範囲第1項記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/08438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01G55/00, 51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C01G25/00-47/00, 49/10-57/00, B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-191518 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 26 August, 1986 (26.08.86), Claims; description, page 1, lower right column, line 1 to page 5, lower left column, line 3 (Family: none)	1-7
X	JP 2000-143251 A (Mitsubishi Materials Corp.), 23 May, 2000 (23.05.00), Claims; description, page 1, left column, line 16 to page 4, right column, line 28 (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 October, 2003 (03.10.03).

Date of mailing of the international search report  
14 October, 2003 (14.10.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08438

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 06-100319 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 12 April, 1994 (12.04.94), Claims; description, page 3, left column, line 20 to page 5, right column, line 24 (Family: none)	1-7
X	JP 08-217461 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.), 27 August, 1996 (27.08.96), Claims; description, page 3, right column, line 25 to page 6, left column, line 50 (Family: none)	1-7
X	JP 61-232217 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 16 October, 1986 (16.10.86), Claims; description, page 3, upper left column, line 17 to page 5, lower left column, line 10 (Family: none)	1-7
X Y	JP 03-68451 A (Toyota Motor Corp.), 25 March, 1991 (25.03.91), Claims; description, page 2, upper left column, line 11 to page 4, lower left column, line 7; page 5, upper left column, line 2 to lower right column, line 19 (Family: none)	1-5, 7 6
A	JP 2000-42368 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 15 February, 2000 (15.02.00), (Family: none)	1-7
A	JP 07-68175 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.), 14 March, 1995 (14.03.95), (Family: none)	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01G 55/00、51/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01G 25/00-47/00, 49/10-57/00 B01J21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用辛酸登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 61-191518 A (日本曹達株式会社) 1986.08.26 請求の範囲、明細書第1頁右下欄第1行～ 第5頁左下欄第3行 (ファミリーなし)	1-7
X	J P 2000-143251 A (三菱マテリアル株式会社) 2000.05.23 請求の範囲、明細書第1頁左欄第16行～ 第4頁右欄第28行 (ファミリーなし)	1-7
X	J P 06-100319 A (株式会社豊田中央研究所) 1994.04.12 請求の範囲、明細書第3頁左欄第20行～	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.10.03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	第5頁右欄第24行 (ファミリーなし)	
X	JP 08-217461 A (ダイハツ工業株式会社) 1996.08.27 請求の範囲、明細書第3頁右欄第25行～ 第6頁左欄第50行 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 61-232217 A (日本曹達株式会社) 1986.10.16 請求の範囲、明細書第3頁左上欄第17行 ～第5頁左下欄第10行 (ファミリーなし)	1-7
X Y	JP 03-68451 A (トヨタ自動車株式会社) 1991.03.25 請求の範囲、明細書第2頁左上欄第11行 ～第4頁左下欄第7行、第5頁左上欄第2行～同頁右下欄第19行 (ファミリーなし)	1-5, 7 6
A	JP 2000-42368 A (日産自動車株式会社) 2000.02.15 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 07-68175 A (ダイハツ工業株式会社) 1995.03.14 (ファミリーなし)	1-7